

apparatus, electric automobiles and gasoline automobiles as well as a battery for electric power storage.

1/7/4
DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01545473
ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY

#4
PUB. NO.: 60-023973 [JP 60023973 A]
PUBLISHED: February 06, 1985 (19850206)
INVENTOR(s): YOSHIMITSU KAZUMI
 KAJITA KOZO
 MANABE TOSHIKATSU
APPLICANT(s): HITACHI MAXELL LTD [000581] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 58-130102 [JP 83130102]
FILED: July 15, 1983 (19830715)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide an organic electrolyte battery having excellent heavy-load characteristic, low-temperature characteristic and preservation stability by using a phosphoric triester as an electrolyte solvent.

CONSTITUTION: Either a phosphoric triester along or mixture of two or more phosphoric triesters can be used as an electrolyte solvent in an organic electrolyte battery. Compounds such as $(CH_{(sub\ 3)O})_{(sub\ 3)}P=O$, $(C_{(sub\ 2)H_{(sub\ 5)O}})_{(sub\ 3)}P=O$, $(C_{(sub\ 3)H_{(sub\ 7)O}})_{(sub\ 3)}P=O$, $(C_{(sub\ 4)H_{(sub\ 9)O}})_{(sub\ 3)}P=O$, $(C_{(sub\ 8)H_{(sub\ 17)O}})_{(sub\ 3)}P=O$, $(ClCH_{(sub\ 2)CH_{(sub\ 2)O}})_{(sub\ 3)}P=O$, $(Cl_{(sub\ 2)C_{(sub\ 3)H_{(sub\ 5)O}}})_{(sub\ 3)}P=O$, $(C_{(sub\ 6)H_{(sub\ 5)O}})_{(sub\ 3)}P=O$ and $(CH_{(sub\ 3)C_{(sub\ 6)H_{(sub\ 4)O}}})_{(sub\ 3)}P=O$ are listed as phosphoric triesters. By using such phosphoric triesters as electrolyte solvents, decomposition of a super-acid-system electrolyte such as LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆ or LiSbF₆ is suppressed increasing the stability of electrolyte thereby improving the storage stability of the battery. In such a battery, the characteristics of the super-acid-system electrolyte such as a high solubility in the solvent, a high conductivity and a higher stability than that of a perchlorate system compound can effectively be exhibited.

1/7/5
DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

#3
01268678 **Image available**
BATTERY

PUB. NO.: 58-206078 [JP 58206078 A]
PUBLISHED: December 01, 1983 (19831201)
INVENTOR(s): SHISHIKURA RIICHI
 SAWADA YOSHIMITSU
 NAKAMURA HIDENORI
 KOBAYASHI MASAO
APPLICANT(s): SHOWA DENKO KK [000200] (A Japanese Company or Corporation),
 JP (Japan)
 HITACHI LTD [000510] (A Japanese Company or Corporation), JP
 (Japan)
APPL. NO.: 57-088765 [JP 8288765]
FILED: May 27, 1982 (19820527)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a battery with high energy density, high charge and discharge efficiency, long cycle life span, good flatness of voltage, small self discharge rate, and easy light weight and compactness by using a

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭58-206078

⑤Int. Cl.³
 H 01 M 10/40
 4/38
 4/60

識別記号

府内整理番号
 6821-5H
 2117-5H
 2117-5H

⑫公開 昭和58年(1983)12月1日
 発明の数 1
 番査請求 未請求

(全 10 頁)

⑩電池

⑪特 願 昭57-88765
 ⑪出 願 昭57(1982)5月27日
 ⑪發明者 獅々倉利一
 横浜市神奈川区入江1-15-3
 ⑪發明者 沢田喜充
 東京都大田区東矢口1-4-8
 -302
 ⑪發明者 中村英則

川崎市高津区北見方604
 ⑪發明者 小林征男
 東京都世田谷区玉川4-19-4
 ⑪出願人 昭和電工株式会社
 東京都港区芝大門1丁目13番9
 号
 ⑪出願人 株式会社日立製作所
 東京都千代田区丸の内一丁目5
 番1号
 ⑪代理人 弁理士 菊地精一

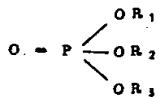
明細書

1. 発明の名称

電池

2. 特許請求の範囲

主張 IC共役二重結合を有する高分子化合物または該高分子化合物にドーパントをドープして得られる電導性高分子化合物を少なくとも一つの電極に用いた電池において、電解液の有機溶媒としてリン酸エスチル系化合物を用いたことを特徴とする、性能の良好な電池に関するものである。



(式中、R₁、R₂およびR₃はそれぞれ水素原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基及びハロゲン化アルキル基を示す。但し、R₁、R₂およびR₃は同時に水素原子であることはない。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は主張 IC共役二重結合を有する高分子化

合物または該高分子化合物にドーパントをドープして得られる電導性高分子化合物を少なくとも一つの電極に用いた電池において、電解液の有機溶媒としてリン酸エスチル系化合物を用いたことを特徴とする、性能の良好な電池に関するものである。

遷移金属化合物と有機金属化合物とからなる、いわゆるチーグラー・ナック触媒を用いてアセチレンを重合して得られるアセチレン高重合体は、その電気伝導度が半導体領域にあることより、電気・電子素子として有用な有機半導体材料であることはすでに知られている。しかし、このようにして得られるアセチレン高重合体は、加熱しても溶融せず、また加熱下では容易に酸化劣化を受けるため、通常の熱可塑性樹脂の如き成形方法によっては成形することはできない。また、このアセチレン高重合体を溶解する溶媒も見い出されていない。従って、従来アセチレン高重合体の実用的成形品を製造する方法は

H) 粉末状アセチレン高重合体を加圧成形する

方法、および

(2) 特殊な重合条件下で重合と同時に膜状に成形して、繊維状微結晶(フィブリル)構造を有し、かつ機械的強度の大きい膜状アセチレン高重合体を得る方法(特公昭48-32581号)、に限られていた。

しかしながら、(1)の方法では、機械的強度の低い成形品しか得られず、一方、(2)の方法では、(1)の方法によって得られる成形品に比べて、機械的強度が高いという利点を有するものの、得られるアセチレン高重合体成形品の嵩さ密度が高々 0.60 g/cm³(真比重 = 1.209/cm³)で多孔質の薄膜のフィルムしか得ることができないという難点があった。

上記(1)の方法で得られる粉末状アセチレン高重合体成形品を BP_3^- 、 BCl_3^- 、 HCl^- 、 Cl_2^- 、 SO_3^- 、 NO_2^- 、 HON^- 、 O_2^- 、 NO 等の電子受容性化合物(アクセプター)で化学的に処理すると電気伝導度が最高3桁以上昇し、逆にアンモニアやメチルアミンのような電子供与性化合物(ドナー)で処理すると

特開昭58-206078(2)

電気伝導度が最高4桁低下することもすでに知られている[D.J. Berets et al., Trans. Faraday Soc., 64, 823 (1968)].

また、(2)の方法で得られる膜状アセチレン高重合体 K^- 、 I_2^- 、 Cl_2^- 、 Br_2^- 、 ICl^- 、 IBr^- 、 AsF_5^- 、 SbF_5^- 、 PP_4^- 等の如き電子受容性化合物または Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ の如き電子供与性化合物を化学的にドープすることによってアセチレン高重合体の電気伝導度を $10^{-8} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の広い範囲にわたって自由にコントロールできることもすでに知られている[J.C.S. Chem. Commun., 578 (1977), Phys. Rev. Lett., 39, 1098 (1977), J. Am. Chem. Soc., 100, 1013 (1978), J. Chem. Phys., 69, 5098 (1978)]. このドープされた膜状アセチレン高重合体を一次電池の陽極の材料として使用するという考えもすでに提案されている(Molecular Metals, NATO Conference Series, Series VI, 471 - 489 (1978)).

一方、前記の化学的にドーピングする手法以外に、電気化学的に ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 AsF_4^- 、 CF_3^-

SO_3^- 、 BP_4^- 等の如きアニオンおよび B_4N^+ (B^+ : アルキル基)の如きカチオンをアセチレン高重合体にドープして、P型およびN型の導電性アセチレン高重合体を製造する方法もすでに開発されている[J.C.S. Chem. Commun., 1979 594, C & EN Jan. 26, 39 (1981), J.C.S. Chem. Commun., 1981, 317]. そして、(2)の方法で得られる膜状アセチレン高重合体を用いて電気化学的ドーピングを利用した再充電可能な電池が報告されている(Paper Presented at the International Conference on Low Dimensional Synthetic Metals, Helsingør, Denmark, 10~15. August 1980). この電池は(2)の方法で得られる例えば、0.1 mmの厚さのアセチレン高重合体フィルム二枚をそれぞれ陽・陰の電極とし、ヨウ化リチウムを含むテトラハイドロフラン溶液にこれを浸して9Vの直流電源につなぐとヨウ化リチウムが電気分解され、陽極のアセチレン高重合体フィルムはヨウ素でドープされ、陰極のアセチレン高重合体フィルムはリチウムでドープされる。この電解ドーピングが充電過程に相

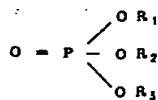
当することになる。ドープされた二つの電極に負荷をつけばリチウムイオンとヨウ素イオンが反応して電力が取り出せる。この場合、開放端電圧(V_{oc})は2.8V、短絡電流密度は5mA/cm²であり、電解液に過塩素酸リチウムのテトラハイドロフラン溶液を使用した場合、開放端電圧は2.5V、短絡電流密度は約3mA/cm²であった。

この電池は、電極として軽量化および小型化が容易なアセチレン高重合体をその電極材料として用いているので、高エネルギー密度を有する軽量化、小型化が容易でかつ安価な電池として注目を集めている。しかしながら、これ等既知の文献で電解液の有機溶媒として用いられているプロピレンカーボネートやテトラヒドロフランは、その安定電位範囲が比較的狭い為、電池の充電や放電時に分解や重合を起して電池のエネルギー密度、充・放電効率、放電時の電圧平坦性及び充・放電サイクル数を低下させ、また、電池の自己放電率を高めるという欠点を有しており、当該業者の間ではより安定電位範囲の広い有機溶媒を用いた研究

化、小型化が容易でかつ安価な電池の確立が要望されていた。

本発明者らは、上記の点に鑑みて、高エネルギー密度を有し、充・放電効率が高く、サイクル寿命が長く、電圧の平坦性が良好で、自己放電率が小さく、軽量化、小型化が容易で、かつ安価な電池を得るべく種々検討した結果、本発明を完成したものである。

即ち、本発明は、主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物、または該高分子化合物にドーバントをドープして得られる電導性高分子化合物を少なくも一つの電極に用いた電池において、電解液の有機溶媒として下記の一般式で表わされるリン酸エスチル系化合物を用いたことを特徴とする電池に関するものである。



(式中、R₁、R₂およびR₃はそれぞれ水素原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリ

ル基、アラルキル基及びハロゲン化アルキル基を示す。但し、R₁、R₂及びR₃は同時に水素原子であることはない。)

本発明のリン酸エスチル系化合物を電解液の有機溶媒として用いた電池は、従来公知のプロピレンカーポネートやテトラヒドロフランを用いた電池は、従来公知のプロピレンカーポネートやテトラヒドロフランを用いた電池と比較して一次電池の場合は、(I)放電容量が大きい。(II)電圧の平坦性が良好である、(III)自己放電が少ない、という利点を有し、一方、二次電池の場合には、(I)エネルギー密度が大きい、(II)電圧の平坦性が良好である、(III)自己放電が少ない、耐錆り返しの寿命が長い、という利点を有する。

本発明で用いられる主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物の具体例としては、アセテレン高重合体(ポリアセテレン)、ポリバラフェニレン、ポリメタフェニレン、ポリ(2,5-テエニレン)、ポリビロール、ポリイミド、ポリフェニルアセレン、ポリアクリルニトリルの熱分解物等を挙げ

ることができるが必ずしもこれ等に限定されるものではなく、主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物であれば良い。上記の高分子化合物のうちでも好ましいものとしては、アセテレン高重合体、ポリバラフェニレン、ポリ(2,5-テエニレン)、ポリビロールを挙げることができ、特に好ましいものとしてはアセテレン高重合体を挙げができる。

本発明で好ましく用いられるアセテレン高重合体の製造方法は特に制限はなく、いずれの方法でも用いられるが、その具体例としては特公昭48-32581号、特公昭56-45365号、特開昭65-129404号、同55-128419号、同55-142012号、同56-10428号、同56-133133号、Trans. Faraday Soc., 64, 823 (1968), J. Polymer Sci. A-1, 7, 3419 (1969), Makromol. Chem., Rapid Comm., 1, 621 (1980), J. Chem. Phys., 69(1), 106 (1978), Synthetic Metals, 4, 81 (1981) 等の方法を挙げができる。

本発明では主鎖に共役二重結合を有する高分子

化合物ばかりでなく該高分子化合物にドーバントをドープして得られる電導性高分子化合物も電極として用いることができ、特に本発明の電池を一次電池として使用する場合には電導性高分子化合物を用いることが必要である。

主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物(以下、共役高分子化合物と略称する)へのドーバントのドーピング方法は、化学的ドーピングおよび電気化学的ドーピングのいずれの方法を採用してもよい。

本発明において前記共役高分子化合物に化学的にドーピングするドーバントとしては、従来知られている種々の電子受容性化合物および電子供与性化合物、即ち、(I)ヨウ素、臭素およびヨウ化臭素の如きハロゲン、(II)五フッ化ビ素、五フッ化アンデモン、四フッ化ケイ素、五塩化リン、五フッ化リン、塩化アルミニウム、臭化アルミニウムおよびフッ化アルミニウムの如き金属ハロゲン化物、鉛硫酸、硝酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタン硫酸およびクロロ硫酸の如きプロトン酸、(III)三

酸化イオウ、二塩化銀素、ジフルオロスルホニルバーオキシドの如き酸化剤、(V) AgClO_4 、(VI) テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニール、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノバラベンゾキノン、2,3-ジプロム-5,6-ジシアノバラベンゾキノン等をあげることができる。

一方、共役高分子化合物に電気化学的にドーピングするドーパントとしては、(II) PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbCl_6^- の如きVA族の元素のハロゲン化物アニオン、 BF_4^- の如きVIA族の元素のハロゲン化物アニオン、 $\text{I}^-(\text{I}_3^-)$ 、 Br^- 、 Cl^- の如きハロゲンアニオン、 ClO_4^- の如き過塩素酸アニオンなどの陰イオン・ドーパント(いずれもP型電導性共役高分子化合物を与えるドーパントとして有効)および(III) Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の如きアルカリ金属イオン、 R_4N^+ (R : 塩素数1~20の炭化水素基)の如き4級アンモニウムイオンなどの陽イオン・ドーパント(いずれもn型電導性共役高分子化合物を与えるドーパントとして有効)等をあげることができが、必ずしもこれ等に限定されるもので

または炭素数が1~10のアルキル基、炭素数が6~15のアリール(aryl)基、 α はXが酸素原子のとき0であり、Xが窒素原子のとき1である。 β は0または1~5である。)

または次式(IV)もしくは圖で表わされるカルボニウム・カチオン：



および

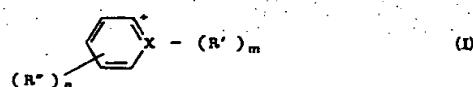


[上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子(R^1 、 R^2 、 R^3 は同時に水素原子であることはない)、炭素数1~15のアルキル基、アリル(allyl)基、炭素数6~15のアリール(aryl)基または-O R^5 基、但し R^5 は炭素数が1~10のアルキル基または炭素数6~15のアリール(aryl)基を示し、 R^4 は水素原子、炭素数が1~15のアルキル基、炭素数6~15のアリール基である。]

はない。

上述の陰イオン・ドーパントおよび陽イオン・ドーパントを与える化合物の具体例としては LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 NaI 、 NaPF_6 、 NaSbF_6 、 NaAsF_6 、 NaClO_4 、 KI 、 KPF_6 、 KSbF_6 、 KAIF_6 、 KClO_4 、 $[(\alpha-\text{Bu})_4]^+$ 、 $(\text{AsF}_6)^-$ 、 $[(\alpha-\text{Bu})_4]^+$ 、 $(\text{PF}_6)^-$ 、 $[(\alpha-\text{Bu})_4]\text{N}^+$ 、 ClO_4^- 、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 をあげることができが必ずしもこれ等に限定されるものではない。これらのドーパントは一種類、または二種類以上を混合して使用してもよい。

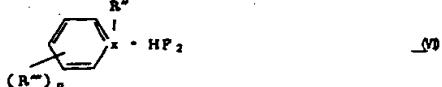
前記以外の陰イオン・ドーパントとしては HF_2^- アニオンであり、また、前記以外の陽イオン・ドーパントとしては次式(IV)で表わされるビリリウムまたはビリジニウム・カチオン：



(式中、Xは酸素原子または窒素原子、 R' は水素原子または炭素数が1~15のアルキル基、炭素数6~15のアリール(aryl)基、 R' はハロゲン原子

である。上述の HF_2^- アニオンならびに式(IV)で表わされるビリリウム・カチオンもしくはビリジニウム・カチオンおよび式(IV)もしくは圖で表わされるカルボニウム・カチオンは、共役高分子化合物に多量にドープすることができ、従って、得られる電池は放電容量が大きく高エネルギー密度のものとなる。

用いられる HF_2^- アニオンは通常、下記の一般式(III)、(IV)または(IV)：



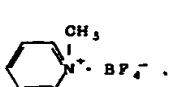
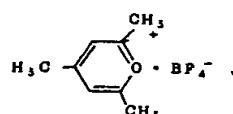
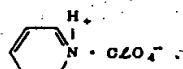
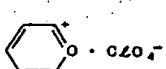
[但し、上式中 R' 、 R' は水素原子または炭素数が1~15のアルキル基、炭素数6~15のアリール(aryl)基、 R' は炭素数が1~10のアルキル基、炭素数6~15のアリール(aryl)基、 X は酸素原子または窒素原子、 α は0または5以下の正の整数である。Mはアルカリ金属である]

で表わされる化合物(フッ化水素塩)を支持電解質として用いて適当な有機溶媒に溶解することによって得られる。上式(I)、(IV)および(I)で表わされる化合物の具体例としては $H_4H \cdot HP_2$ 、 $Bu_4^+N \cdot HP_2$ 、 $Na \cdot HP_2$ 、 $K \cdot HP_2$ 、 $Li \cdot HP_2$ および



$N \cdot HP_2$ をあげることができる。

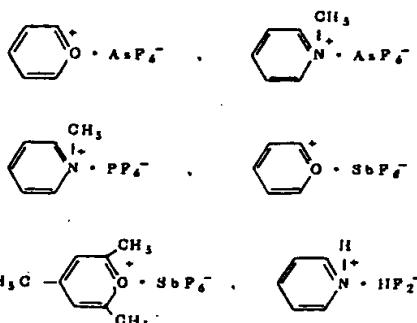
上記式(I)で表わされるビリリウムもしくはビリジニウムカチオンは、式(II)で表わされるカチオンと ClO_4^- 、 BP_4^- 、 $AlCl_4^-$ 、 $PbCl_4^-$ 、 $SnCl_5^-$ 、 PP_6^- 、 $POCl_6^-$ 、 SbP_6^- 、 AsP_6^- 、 $CP_4SO_3^-$ 、 HP_2^- 等のアニオンとの塩を支持電解質として用いて適当な有機溶媒に溶解することによって得られる。そのような塩の具体例としては



げることができ、また、カルボニウム塩の具体例としては、例えば $(C_6H_5)_3C \cdot BP_4^-$ 、 $(CH_3)_3C \cdot BP_4^-$ 、 $HCO \cdot AlCl_4^-$ 、 $HCO \cdot BP_4^-$ 、 $C_6H_5CO \cdot SnCl_5^-$ 等をあげることができる。

共役高分子化合物にドープされるドーパントの量は、共役高分子化合物の繰り返し単位 1 モルに対して 2 ~ 40 モルまであり、好ましくは 4 ~ 30 モルで、特に好ましくは 5 ~ 20 モルである。ドープしたドーパントの量が 2 モル以下でも 40 モル以上でも放電容量の充分大きい電池を得ることはできない。

共役高分子化合物の電気電導度はドーピング前ににおいて、 $10^{-10} \sim 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ であり、ドーパントをドープして得られる電導性共役高分子化合物の電気電導度は約 $10^{-10} \sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ の範囲である。一般に、ドープして得られる電導性共役高分子化合物の電気電導度は、一次電池の電極として用いる場合約 $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ より大であることが好ましく、また、二次電池の電極として用いる場合約 $10^{-10} \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ であっても、また、約



等をあげることができる。

上記式(III)または(IV)で表わされるカルボニウムカチオンの具体例としては $(C_6H_5)_3C^+$ 、 $(CH_3)_3C^+$ 、 HCO^+ 、 $C_6H_5CO^+$ をあげることができる。

これからカルボニウムカチオンは、それらと陰イオンの塩(カルボニウム塩)を支持電解質として適当な有機溶媒に溶解することによって得られる。ここで用いられる陰イオンの代表例としては、 BP_4^- 、 $AlCl_4^-$ 、 $AlBr_3Cl^-$ 、 $PbCl_4^-$ 、 $SnCl_5^-$ 、 PP_6^- 、 $POCl_6^-$ 、 SbP_6^- 、 AsP_6^- 、 ClO_4^- 、 $CP_4SO_3^-$ 等をあ

$10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ より大であってもよい。

ドープ量は電解の際に流れた電気量を測定することによって自由に制御することができる。一定電流下でも一定電圧下でもまた電流をより電圧の変化する条件下のいずれの方法でドーピングを行なってもよい。ドーピングの際の電流値、電圧値およびドーピング時間等は、用いる共役高分子化合物の種類、濃度、面積、ドーパントの種類、電解液の種類、要求される電気伝導度によって異なるので一概に規定することはできない。

本発明において用いられる電解液は、水溶液または非水溶液のいずれも用いることができるが、好ましくは非水の有機溶媒に前記のドーパントを溶かしたものである。ここでいう有機溶媒としては、非プロトン性でかつ高純度率のものが好ましい。例えばエーテル類、ケトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、堿基化合物、塩素化炭化水素類、エスチル類、カルボネート類、ニトロ化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化

水素類、カーボネート類が好ましい。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、モノグリム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ベンタノン、ブチロニトリル、1,2-ジクロロエタン、アーブテロラクトン、ジメチルシエタン、メタルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エテレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン等をあげることができるが、必ずしもこれ等に限定されるものではない。これらの有機溶媒は一種類または二種類以上の混合溶媒として用いても良い。用いる電池の型式または用いる電極の種類によっては、これらの溶媒中の酸素や水またはプロトン性溶媒等が電池の特性を低下させる場合もあるので、その場合は、常法に従い精製しておくことが好ましい。

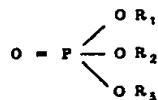
本発明で用いられる電池の電解液の有機溶媒は下記の一式で表わされるリン酸エステル系化合物である。

場合、電池の電解液の支持電解質は前記の電気化学的ドーピングの際に用いたものと同様のものが用いられ、ドーピング条件も前記方法に準じて行なうことができる。

本発明の電池において用いられる溶媒質の濃度は用いる陰極または陽極の種類、充・放電条件、作動温度、電解質の種類および有機溶媒の種類等によって異なるので一概に規定することはできないが、通常は0.001～10モル／との範囲である。

本発明において、共役高分子化合物または該共役高分子化合物にドーバンをドープして得られる電導性共役高分子化合物は、電池の(I)正極もしくは(II)負極または(III)正・負両極の活性物質として用いることができる。

例えば、二次電池の場合、(I)の例としては、アセチレン高重合体を $(CH)_x$ とすると、 $(CH)_x$ (正極) / LiClO₄ (電解質) / Li (負極)、 $[(CH)^{+0.04} (ClO_4)^{-0.04}]_x$ (正極) / LiClO₄ (電解質) / Li (負極)、(II)の例としては $[(CH)^{+0.04} (ClO_4)^{-0.04}]_x$ (正極) / (n-Bu₄N)⁺ · (ClO₄)⁻ (電解質) /



(式中、R₁、R₂およびR₃はそれぞれ水素原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アフルキル基およびハログン化アルキル基を示す。但し、R₁、R₂およびR₃は同時に水素原子であることはない)。

本発明で用いられるリン酸エステル系化合物の具体例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸トリス(2-クロルエチル)、リン酸トリス(1,3-ジクロル-2-プロピル)、リン酸トリス(2,3-ジブロムプロピル)、リン酸トリス(4-tert-ブチルフェニル)及びリン酸トリトリルを挙げることができる。

共役高分子化合物または該高分子化合物にドーバントをドープして得られる電導性共役高分子化合物を電池の電極の少なくとも一つとして用いる

$[(n-Bu_4N)^{+0.024} (CH)^{-0.024}]_x$ (負極)、 $[(CH)^{+0.04} (PF_6)^{-0.04}]_x$ (正極) / (n-Bu₄N)⁺ · (PF₆)⁻ (電解質) / $[(n-Bu_4N)^{+0.04} (CH)^{-0.04}]_x$ (負極)、 $[(CH)^{+0.04} (ClO_4)^{-0.04}]_x$ (正極) / (n-Bu₄N)⁺ · (ClO₄)⁻ (電解質) / $[(n-Bu_4N)^{+0.04} (ClO_4)^{-0.04}]_x$ (正極) / (n-Bu₄N)⁺ · (ClO₄)⁻ (電解質) / $[(n-Bu_4N)^{+0.04} (ClO_4)^{-0.04}]_x$ (正極) / (n-Bu₄N)⁺ · (ClO₄)⁻ (電解質) / $[(n-Bu_4N)^{+0.04} (ClO_4)^{-0.04}]_x$ (正極) / (n-Bu₄N)⁺ · (ClO₄)⁻ (電解質) / $[(n-Bu_4N)^{+0.04} (ClO_4)^{-0.04}]_x$ (正極) / (n-Bu₄N)⁺ · (ClO₄)⁻ (電解質) / $[(n-Bu_4N)^{+0.04} (ClO_4)^{-0.04}]_x$ (正極) / (n-Bu₄N)⁺ · (ClO₄)⁻ (電解質) 等を挙げることができる。

ポリバラフィニレンの場合には前記の $(CH)_x$ の代りに $(C_6H_4)_x$ を、ポリ(2,5-チエニレン)の場合には $(CH)_x$ の代りに $(C_4H_2)_x$ を、ポリビロールの場合には $(C_6H_2N)_x$ として前記と同じ型の二次電池として用いられる。

また、本発明では正・負極にそれぞれ異なった共役高分子化合物を用いることもでき、その具体例としては $(CH)_x$ / LiClO₄ / $(C_6H_4)_x$ 、 $(CH)_x$ / LiClO₄ / $(C_4H_2)_x$ 、 $(C_6H_4)_x$ / LiClO₄ / $(C_6H_2N)_x$ 等を挙げることができる。

また、一次電池の例としては、導電性共役高分子化合物を正極活性物質として用い、ポーリングの導電性度が1.0を超えない金属を負極活性物質として用いたものをあげることができる。負極活性物質として用いられる金属としては、リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属、アルミニウム、マグネシウム等をあげることができる。中でもリチウムおよびアルミニウムが好ましい。これらの金属は一般的のリチウム電池のそれと同様にシート状として用いてもよいし、またはそのシートをニッケルまたはステンレスの網に圧着したものでもよい。

本発明において必要ならばポリエチレン、ポリプロピレンのごとき合成樹脂製の多孔質膜や天然繊維紙を隔膜として用いても一向に差し支えない。

また、本発明において用いられる共役高分子化合物の一部は、酸素によって徐々に酸化反応をうけ、電池の性能が低下するので、電池は密閉式にして実質的に無酸素の状態であることが必要である。

本発明の電解液の有機溶媒にリン酸エスカル系

化合物を用いた共役高分子化合物または該高分子化合物にドーパントをドープして得られる導電性共役高分子化合物を少なくとも一つの電極として用いた電池は、高エネルギー密度を有し、充・放電効率が高く、サイクル寿命が長く、自己放電率が小さく、放電時の電圧の平坦性が良好である。また、本発明の電池は、軽量、小型で、かつ高いエネルギー密度を有するからポータブル機器、電気自動車、ガソリン、自動車および電力貯蔵用バッテリーとして最適である。

以下に、実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

[膜状アセチレン高重合体の製造]

窒素雰囲気下で内容積500 mlのガラス製反応容器に1.7 mlのチタニウムテトラブロキサイドを加え、30 mlのアニソールに浴かし、次いで2.7 mlのトリエチアルミニウムを搅拌しながら加えて触媒溶液を調整した。

この反応容器を液体窒素で冷却して、系中の氮

素ガスを真空ポンプで排気した。次いで、この反応容器を-78°Cに冷却し、触媒溶液を停止したまで、1気圧の圧力の精製アセチレンガスを吹き込んだ。

直ちに、触媒溶液表面で重合が起り、膜状のアセチレン高重合体が生成した。アセチレン導入後、30分で反応容器系内のアセチレンガスを排気して重合を停止した。窒素雰囲気下で触媒溶液を注射器で除去した後、-78°Cに保ったまま精製トルエン100 mlで5回繰り返し洗浄した。トルエンで膨脹した膜状アセチレン高重合体は、フィブリルが密に絡み合った均一な膜状物質であった。次いでこの膨脹物を真空乾燥して金属光沢を有する赤紫色の厚さ85 μmで、シス含量98%の膜状アセチレン高重合体を得た。また、この膜状アセチレン高重合体の嵩さ密度は0.29 g/cm³であり、その電気伝導度(面流四端子法)は20°Cで $3.2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

[電池実験]

前記の方法で得られた膜厚が85 μmで嵩さ密度

が0.29 g/cm³の膜状アセチレン高重合体より、幅が0.5 cmで長さが20 cmの小片を切り出し、白金線に機械的に圧着固定し正極とした。一方、負極としてリチウム金属を、また参照電極として同じリチウム金属を用い、LiClO₄の濃度が1.0モル/lのリン酸トリエチル溶液を電解液として用い、一定電流下(0.5 mA/cm²)で1.3時間充電を行ない(ドーピング量0.05モル/Lに相当する電気量)。充電終了後、直ちに一定電流下(0.5 mA/cm²)で放電を行ない電圧が2 Vになつたところで再び充電記と同じ条件で充電を行なうという充・放電の繰り返し試験を500回行なつたところ、500回目の放電時の電圧特性は第1回目のものと全く同じであった。

使用したアセチレン高重合体1 gに対するエネルギー密度は710 mAh/gであり、充・放電効率は93%であった。また、放電時に電圧が3 Vに低下するまでに放電された電気量の全放電電気量に対する割合は86%であった。

また、充電した状態で48時間放電したところそ

の自己放電率は 6% であった。

実施例 1

[電池実験]

実施例 1 で得られた導電密度が $0.29 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 厚さが $85 \mu\text{m}$ 、 電気伝導度が $3.2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の膜状アセチレン高重合体を用い、 電解液の有機溶媒としてプロピレンカーボネートを用いた以外は、 実施例 1 と全く同様の方法で電池の充・放電繰り返し実験を行なったところ、 繰り返し回数が 57 回目で充電が不可能となった。試験後、 膜状アセチレン高重合体を取り出してみると、 膜は破壊されており、 その一部を元素分析、 赤外分光法により解析したところ、 大巾な劣化を受けていた。また、 電解液も茶色に着色していた。

使用した膜状アセチレン高重合体 1kg に対するエネルギー密度は $330 \text{ Wh} / \text{kg}$ で充・放電効率は 52% であった。また、 放電時に電圧が 3 V に低下するまでに放電された電気量の全放電電気量に対する割合は 64% であった。

また、 充電した状態で 48 時間放置したところ、

放電に対する割合は 90% であった。

また、 充電した状態で 48 時間放置したところその自己放電率は 9% であった。

実施例 2

[電池実験]

実施例 2 において、 電解液の有機溶媒として用いたリン酸トリメタルの代りにテトラハイドロフランを用いた以外は実施例 2 と全く同じ方法で充・放電の繰り返し実験を行なったところ、 繰り返し回数が 35 回目で充電が不可能となった。試験後、 膜状アセチレン高重合体を取り出してみると膜は破壊されており、 その一部を元素分析、 赤外分光法により解析したところ大幅な劣化を受けていた。また、 電解液は褐色に着色していた。

また、 使用したアセチレン高重合体 1kg に対するエネルギー密度は $120 \text{ Wh} / \text{kg}$ で、 充・放電効率は 46% であった。さらに、 放電時に電圧が 1.5 V に低下するまでに放電された電気量の全放電電気量に対する割合は 59% であった。また、 充電した状態で 48 時間放置したところその自己放電率

その自己放電率は 35% であった。

実施例 2

[電池実験]

実施例 1 で得られたアセチレン高重合体より、 幅が 0.5 cm で長さが 2.0 cm の小片 2 枚を切り出し 2 枚を別々の白金板に機械的に圧着して固定してそれぞれ正極および負極とした。 $(Bu_4N)^+(PF_6^-)$ 濃度が 0.5 mol/l のリン酸トリメタル溶液を電解液として用い、 一定電流下 (0.5 mA/cm^2) で 2 時間充電を行ない (ドーピング量 9 mol\% に相当する電気量) 、 充電終了後、 直ちに一定電流 (0.5 mA/cm^2) で放電を行ない電圧が 1 V になったところで再度前記と同じ条件で充電を行なうという充・放電の繰り返し試験を 200 回行なったところ、 200 回目の放電時の電圧特性は第 1 回ものものと全く同じであった。

使用した膜状アセチレン高重合体 1kg に対するエネルギー密度は $295 \text{ Wh} / \text{kg}$ であり、 充・放電効率は 87% であった。また放電時に電圧が 1.5 V に低下するまでに放電された電気量の全放電電

は 48% であった。

実施例 3

[ドーピング実験]

実施例 1 で得られたアセチレン高重合体より、 幅が 0.5 cm で長さが 2.0 cm の小片を切り出して、 白金板に機械的に圧着固定してアノード極とし、 もう一方の電極として白金板を用い、 LiBP_4 の濃度が 0.3 mol/l のプロピレンカーボネート溶液を電解液として用い、 一定電流下 (1.0 mA) で 5 時間ドーピングを行なった。ドーピング終了後、 ドープされたアセチレン高重合体フィルムをプロピレンカーボネートで繰り返し洗浄し、 金色の金属光沢を有するドープアセチレン高重合体を得た。このドープアセチレン高重合体フィルムの組成は元素分析より $[\text{CH}(\text{BF}_4)]_{0.160}]_x$ であり、 その電気伝導度 (直流四端子法) は $470 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

[電池の放電実験]

前記の方法で得られた BF_4^- をドープした電導性アセチレン高重合体を正極活性物質、 リナクムを負

導電物質として電池を構成した。

第1図は本発明の一具体例であるボタン型電池の特性測定用電池セルの断面概略図であく1はNiメッキを施した黄銅製容器、2は直径20mmの円板形リチウム負極、3は直径26mmの円形の多孔質ポリプロピレン製隔膜、4は直径36mmの円形のカーボン繊維よりなるフェルト、5は正極、6は平均径2μmの穴を有するテフロン製シート(住友電工製、フルオロポアPP-200)、7は円形の断面を有するテフロン製容器、8は正極固定用のテフロン製リング、9はNiリード線を示す。

前記正極(BP₄⁻をドープした導電性アセテレン高重合体)を容器1の下部の凹部に入れ、更に多孔性円形テフロン製シート6を正極に重ねて入れた後テフロン製リング8で締めつけて固定した。フェルト4は容器1の上部の凹部に入れて正極と重ね、電解液を含浸させた後、隔膜3を介してリチウム負極2を取置し、容器7で締めつけて電池を作製した。電解液としては蒸留脱水リン酸トリエチルに溶解したBu₄N·O₂O₄の1モル/λ溶液

を用いた。

このようにして作製した電池の開路電圧は3.7Vであった。

この電池をアルゴン雰囲気中で0.3mAの定電流放電を行なったところ、放電時間と電圧の関係は第2図の曲線(a)のようになつた。

比較例 3

実施例3の電池の電解液の有機溶媒として用いたリン酸トリエチルの代りにプロピレンカーボネートを用いた以外は実施例3と全く同様の方法で電池の放電実験を行ない第2図の(b)の曲線を得た。

実施例 4

窒素ガスで完全に置換した1とのガラス製反応器に、ステンレス・スチールの100メッシュの網を入れ、次いで重合溶媒として常法に従つて精製したトルエン100ml、触媒としてテトラブトキシチタニウム4.41ミリモルおよびトリエチルアルミニウム11.01ミリモルを順次室温で仕込んで触媒溶液を調製した。触媒溶液は均一溶液であった。

膜厚260μmの複合体を得た。この複合体を5時間室温で真空乾燥した。この複合体は43重目のステンレス・スチールの網を含有していた。

〔電池実験〕

前記の方法で得られた複合体を用いた以外は実施例1と全く同様の方法で〔電池実験〕を行なつたところ500回の充・放電の繰り返しが可能であった。また、第1回目の充・放電の繰り返し試験の結果、エネルギー密度は750Wh/Kgで、充・放電効率は98%であった。また、充電して48時間放置した場合の自己放電率は8%であった。

比較例 4

実施例4で電池の溶媒として用いたリン酸トリエチルの代りにテトラハイドロフランを用いた以外は、実施例4と全く同様の方法で〔電池実験〕を行なつた。その結果充・放電の繰り返しは180回目でストップした。また、エネルギー密度550Wh/Kgで、充・放電率は72%であった。また、充電して48時間放置した場合の自己放電率は38%であった。

特開昭58-206078(10)

放置したところその自己放電率は52%であった。

実施例 5

Bull. Chem. Soc. Japan., 51, 2091 (1978)

に記載されている方法で製造したポリ(バラフェニレン)を1 ton/cm²の圧力で0.5 cm × 2.0 cmの幅に成形したものを正極及び負極とした以外は実施例2と全く同じ方法で〔電池実験〕を行なった結果、充・電の繰り返し試験200回まで第1回目の放電時の電圧特性と全く同じであった。この電池のエネルギー密度は320 w·hr/kgであり、充・放電効率は80%であった。また、充電したままで48時間放置したところその自己放電率は10%であった。

比較例 5

実施例5で電池の電解液の溶媒として用いたリソ酸トリメチルの代わりにプロピレンカーボネートを用いた以外は実施例5と全く同じ方法で〔電池実験〕を行なった。その結果充・放電の繰り返しは47回目でストップした。また、この電池のエネルギー密度は270 w·hr/kgで、充・放電率は6.7%であった。さらに、充電したままで48時間

J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 18, 8 (1980) に記載されている方法で製造したポリ(バラフェニレン)を1 ton/cm²の圧力で0.5 cm × 2.0 cmの幅に成形したものを正極及び負極とした以外は実施例2と全く同じ方法で〔電池実験〕を行なった結果、充・電の繰り返し試験200回まで第1回目の放電時の電圧特性と全く同じであった。この電池のエネルギー密度は260 w·hr/kgであり、充・放電効率は75%であった。また、充電したままで48時間放置したところその自己放電率は1.2%であった。

比較例 6

実施例6で電池の電解液の溶媒として用いたリソ酸トリメチルの代わりにプロピレンカーボネートを用いた以外は実施例5と全く同じ方法で〔電池実験〕を行なった。その結果充・放電の繰り返しは35回目でストップした。また、この電池のエネルギー密度は180 w·hr/kgで、充・放電率は

は52%であった。さらに、充電したままで48時間放置したところその自己放電率は48%であった。

4. 図面の簡単な説明

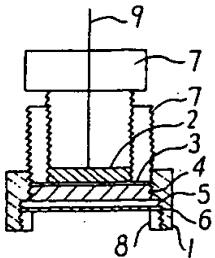
第1図は本発明の一具体例であるボタン型電池の特性測定用電池セルの断面概略図、第2図は本発明の実施例3および比較例3における電池の放電時間と電圧の関係を示した図である。

- 1 ……容器
- 2 ……リチウム負極
- 3 ……隔膜
- 4 ……フェルト
- 5 ……正極
- 6 ……多孔性テフロン製シート
- 7 ……テフロン製容器
- 8 ……テフロン製リング
- 9 ……Niリード線

特許出願人 昭和电工株式会社

株式会社日立製作所
代理人 弁理士 斎藤精一

第1図



第2図

